

[Abstract of JP 51-029947 B]

001126711

WPI Acc No: 1974-00306V/197401

Water-resistant recording material - contg high molecular cpd and
hardener

Patent Assignee: MITSUBISHI PAPER MILLS LT (MITS)

Number of Countries: 003 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2327135	A					197401 B
JP 49011140	A	19740131				197440
JP 49032646	A	19740325				197440
JP 49036343	A	19740404				197440
US 3859112	A	19750107				197503
DE 2327135	B	19750828				197536
US 3936309	A	19760203				197607
JP 76029945	B	19760828				197639
JP 76029947	B	19760828				197639
JP 79036507	B	19791109				197949

Priority Applications (No Type Date): JP 7278026 A 19720805; JP 7252520 A
19720529; JP 7272008 A 19720720

Abstract (Basic): DE 2327135 A

Title compsn. contains (1) H₂O-dispersible heat sensitive component
contg. (a) ≥ 1 acid org. cpd. and (b) ≥ 1 colourless or weakly coloured
chromogenous cpd. which forms a colour at elevated temps. by reaction
with (a); (2) ≥ 1 H₂O-sol. high molecular cpd. and (3) a hardener for
(2).

Title Terms: WATER; RESISTANCE; RECORD; MATERIAL; CONTAIN; HIGH; MOLECULAR;
COMPOUND; HARDEN

Derwent Class: A97; G05; P75

International Patent Class (Additional): B41M-005/00; C08K-005/04;
C09D-011/04

File Segment: CPI; EngPI

特 許 願 - (1)

昭和 47 年 8 月 5 日

特許庁長官



宅 幸 夫 殿

1. 発 明 の 名 称 耐水性を改良した感熱記録用シート
2. 発 明 者 京都府乙訓郡長岡町大字開田小字朝日園3の1
住 所 (居所) 三菱製紙株式会社 中央研究所内
氏 名 (氏名) 河 村 功 (他 2 名)
3. 特 許 出 願 人

郵便番号

100-□□

住 所 (居所) 東京都千代田区丸の内二丁目6番2号
氏 名 (法人に就いては代表者) 三菱製紙株式会社
(国 籍) (代表者) 前 野 茂 夫

4. 代 理 人

郵便番号

100-□□

住 所 (居所) 東京都千代田区丸の内二丁目6番2号
氏 名 (名称) 三菱製紙株式会社内
氏 名 (名称) 菅 又 敏 夫

5. 添付書類の目録

- | | | | |
|---------------|------|---------|---|
| (1) 明 細 書 | 1 通 | 方 式 審 査 | ① |
| (2) 図 面 | 1 通 | | |
| (3)(2) 願書副本 | 1 通 | | |
| (4)(3) (委 任 状 | 1 通) | | |

078026

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

耐水性を改良した感熱記録用シート

2. 特 許 請 求 の 範 囲

通常無色又はやや淡色をおびた発色性物質と該発色性物質を加熱時発色させるフェノール性物質と水溶性結合剤とを含む感熱記録要素において耐水化剤として分子中に2個以上の1,2エポキシ環構造 >C-O-C< を有する化合物を使用することを特徴とする耐水性を改良した感熱記録用シート

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は感熱記録用シートに係るもので、さらに詳細には通常無色又はやや淡色をおびた発色性物質と該発色性物質を加熱時発色させるフェノール性物質と水溶性結合剤との組合せにおいて、該結合剤の耐水化剤として分子中に2個以上の1,2エポキシ環構造を有する化合物を使用する感熱記録用シートに関するものである。

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①1特開昭 49 36343

④3公開日 昭49.(1974) 4. 4

②1特願昭 47-78026

②2出願日 昭47.(1972) 8. 5

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

6946 46

103 K3

従来より例えば、クリスタルバイオレットラクトンのような発色性物質とフェノール性物質とが反応して色を生ずることはフィッシャー (O. Fischer) 及びローマー (F. Romer) によりベリヒテ・デル・ドイチュエン・ヘミツシエン・グゼルスシャフト (Berichte der Deutschen Gesellschaft) 第42巻 2934~2935ページ (1909年) に記載されており、かかる反応の感熱記録用シートへの応用も、たとえば特公昭45-14039号に記載されている公知である。

本発明の感熱記録用シートは無色又はやや淡色をおびた発色性物質とフェノール性物質を用いるが、この夫々を別々に結合剤を含む水の媒体中に微細粒子状に分散し、この夫々の分散液を混合し、分子中に2個以上の1,2エポキシ環構造を有する化合物を加え、支持体に塗布し乾燥することにより製造するものである。

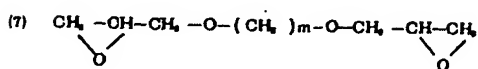
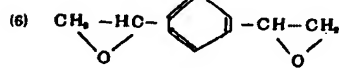
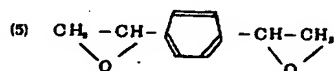
上記発色性物質とフェノール性物質の組合せの感熱記録用シートにおける結合剤としては、

ポリビニルアルコール、メチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、アラビアゴム、ゼラチン、スチレン-無水マレイン酸共重合物、アクリル樹脂、などが挙げられる。これら水溶性結合剤により塗布した感熱記録用シートは耐水性が全くなく、感熱記録用シート上へ水をこぼしたりした時、塗布面が流れてしまつたり、汚れたりして好ましくない。このため塗布層を硬膜して、耐水化する必要がある。

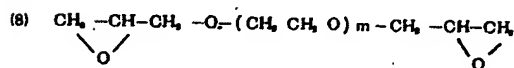
上記水溶性結合剤の架橋硬膜剤としては、ホルマリン、グリオキサール、クロム明ばん、メラミン-ホルマリン樹脂などが知られている。しかし、これらの硬膜剤は塗液調製中に架橋して塗液の凝集を起し塗布することができないとか、ほとんど硬膜効果がないとか、地肌発色がひどいなどの欠点がある。

本発明者等はこれらの欠点を有しない耐水化剤についての研究を重ねた結果、分子中に2個以上の1,2エポキシ環構造を有する化合物が非常に優れていることを発見した。

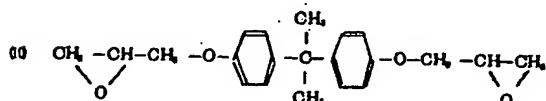
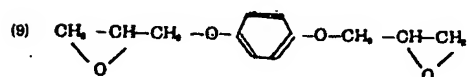
-3-



(m = 2 ~ 10)



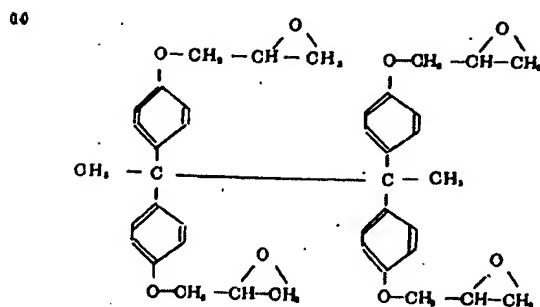
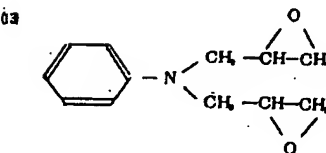
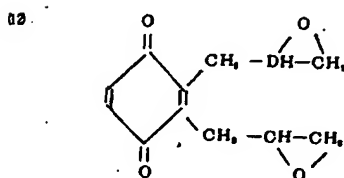
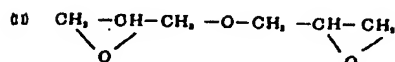
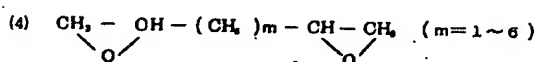
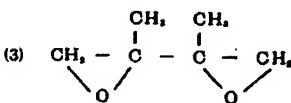
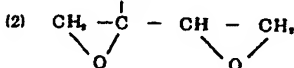
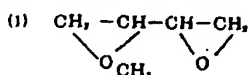
(m = 2, 3)



-8-

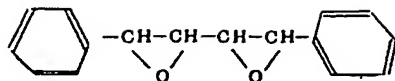
すなわち、分子中に2個以上の1,2エポキシ環構造を有する化合物を耐水化剤として使用すると塗液は安定で1日放置しても凝集や粘度の上昇は全くみられず塗液の発色もみられず、塗布乾燥すると耐水化されて水をつけて指でこすつても塗布面は、はがれたり汚れたりすることはない。又地肌発色は、上記エポキシ環構造を有する化合物を加えることにより、さらに少くなり地肌発色防止の効果も大である。

本発明に使用される分子中に2個以上の1,2エポキシ環構造を有する化合物としては



-6-

09



などが挙げられるが、これら代表例は本発明を限定するものではない。又、これらの耐水化剤は水溶液分散剤の0.1~30重量使用されるが、0.5~20%の間が特に好まれる。

本発明に用いられる通常無色又はやや淡色をおびた発色性物質の代表例を列記すれば次のとおりであるが、これら代表例は本発明を限定するものではない。

クリスタル バイオレットラクトン

マラカイト グリーンラクトン

3,3'-ビス(パラジメチルアミノフェニル)-6-アミノフタリド

3,3'-ビス(パラジメチルアミノフェニル)-6-アミノトルエン

ホンアミドリフタリド

3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(N-メチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(N-メチル-4-トルイジノ)フルオラン

3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン

4-ヒドロキシアセトフェノール

サリチル酸アニリド

ノボラック型 フェノール樹脂

ハロゲン化ノボラック型フェノール樹脂

α-ナフトール

β-ナフトール

などのフェノール性物質が挙げられるが、これら代表例は本発明の範囲を限定するものではない。これらの中で一分子中に2個以上の水酸基を有するフェノール性物質が特に優れた効果を発揮する。又フェノール性物質を2種類以上併用することによつて発色温度を下げることも可能である。

本発明では通常無色又はやや淡色をおびた発色性物質とフェノール性物質等を結合剤中に分散するわけであるが、この場合、分散粒子はボールミルなどの粉砕機により、できるだけ小さな粒子に、具体的には数μ以下の粒子径になるまで粉砕することが望ましい。また粉砕助剤として消泡剤、分散剤などの活性剤を必要により

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン

3-モルホリノ-5,6-ベンゾフルオラン

6'-クロロ-8'-メトキシ インドリノ-ベンゾスピロピラン

本発明に用いられるフェノール性物質は常温以上、好ましくは70℃以上で液化又は気化して前記の発色性物質と反応して、これを発色させる性質のもので、

4,4'-イソプロピリデンジフェノール

4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)

4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリブチルフェノール)

4,4'-セカンダリブチリデンジフェノール

RP'-{(1-メチル-ノルマルヘキシリデン)ジフェノール}

4-フェニル フェノール

4-ヒドロキシジフェノキシド

メチル-4-ヒドロキシベンゾエート

フェニル-4-ヒドロキシベンゾエート

使用することができ、増白剤あるいは熱印字の際、発熱ヘッドに塗布物が粘着することを防ぐため、タルク、クレー、澱粉、などの充填剤を加えることもできる。又、塗布性を良くするための界面活性剤等も添加することができる。又、ひつかき、すれ、圧力により発色し地肌の汚れを生ずるといふ圧力発色をへらすため、ワックス類を分散液中へ添加することも可能である。

本発明に使用される支持体は紙が一般的であるが、その他に合成樹脂フィルム、織布シートなども使用できる。

次に本発明をさらに具体的に説明するために代表的な実施例を述べる。

実施例 1

A 液

クリスタルバイオレットラクトン

20%ステレン-無水マレイン酸共重合体水溶液 (商品名 マロンMS 大同工業御製)

水

1.0

1.0

4.0

1.0g正

B 液

4,4'-イソプロピリデンジフェノール	6g
20%スチレン無水マレイン酸共重合体水溶液	6g
水	24g

上記 A・B 両液をそれぞれ別々にボールにて2日間粉砕分散後、A・B 両液を混合し、ここへ、1,2-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)エタン(前掲(6), $m=2$)の10%水溶液0.7%を加えよく混合し感熱塗液とする。該塗液を50g/m²の坪量を有する一般紙に乾燥後の塗布量が約3g/m²になるように塗布し感熱記録用シートを得る。又1,2-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)エタンの代りに他の硬膜剤を使用して、同様に感熱記録用シートを得る。得られた感熱記録用シートの性質を表-1に示す。

表-1からも明らかなように、カリ明ばん、クロム明ばんは塗液の凝集が起こり塗布不可能であり、ホルマリン、グリオキサールなどや硬

膜なしのものは耐水化していない。それに反して1,2-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)エタンを使用したものは塗液が凝集する欠点もなく、耐水化は充分であり、指でこすつても汚れたり、はがれたりしない。又地肌は硬膜剤を使用しないものよりも、さらに白く地肌発色防止効果も大きい。

表 - 1

	塗液の凝集	耐水性	地肌発色	備考
1. 硬膜剤なし	○	×	△	本発明外
2. 1,2-ビス(3,4-エポキシプロポキシ)エタン	○	○	○	本発明
3. ホルマリン	○	×	△	本発明外
4. グリオキサール	○	×	×	・
5. クロム明ばん	×	—	—	・
6. カリ明ばん	×	—	—	・
7. メラミン-ホルマリン樹脂 (商品名 スミレツツ613 住友化学製)	△	×	×	・
8. ポリエチレンオキシド (商品名 アルコックスE-30 明成化学製)	○	△	×	・

9. アルキルケテンダイマー (商品名 ニューベル2000 荒川林産製)	○	×	×	・
---	---	---	---	---

(註) 塗液の凝集 ○…凝集全くなし、△…やや凝集きみ、
×…凝集する、耐水性地肌発色、○…良好、
△…やや不良、×…不良、—…試験せず。

実施例 2

実施例1のステレン無水マレイン酸共重合体の代りにポリビニルアルコール(商品名ゴーセノールNH-20日本合成化学製)を使用し硬膜剤として実施例1の1,2-ビス(3,4-エポキシプロポキシ)エタンの代りにβ-(2,3-エポキシプロポキシ)エチルエーテル(前掲(7), $m=2$)を使用して同様に感熱記録用シートを得る。この感熱記録用シートも耐水化は充分であり、地肌発色も少くなっている。

実施例 3

実施例1のクリスタルバイオレットラクトンの代りに3-ジエチルアミノ-7-クロロフル

オランを、ステレン無水マレイン酸共重合体の代りに、ヒドロキシエチルセルローズ(商品名 HEC BL-15, フジケミカル製)を、1,2-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)エタンの代りに1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ブタン(前掲(6), $m=4$)を使用して実施例1と同様に感熱記録用シートを得る。この感熱記録用シートも耐水性は充分であり、地肌発色も少く良好な赤発色用シートが得られる。

実施例 4

A 液

3-ジエチルアミノ-7-(N-メチル-P-トルイジノ)18フルオラン	
5%ヒドロキシエチルセルローズ水溶液	4g
20%ステレン無水マレイン酸共重合体水溶液	3.75g
水	2.2g

B 液

4,4'-イソプロピリデンジフェノール	5g
5%ヒドロキシエチルセルローズ水溶液	20g

20%ステレン-無水マレイン酸共重合物水溶液 1875g
水 11g

上記 A・B 両液を実施例 1 と同様に粉碎後 A・B 両液を混合し、50%小麦澱粉分散液 20g と 20%ワックスエマルジョン（商品名 レポール 50 大京化学機製）5g を加え硬膜剤として 10%P-ビス（1,2-エポキシエチル）ベンゼン水分散液（前掲同）14g を加え、混合して、感熱塗液とする。該塗液を 50g/m² の坪量を有する一般紙に乾燥後の塗布量が約 5.5g/m² になるように塗布し、感熱記録用シートを得る。

この感熱記録用シートも耐水性が充分であり水をつけて指でこすつても塗布面は、はがれることはなく、又地肌発色も非常に少く地肌発色防止効果も大であり、又緑発色の鮮明な感熱記録用シートが得られる。

6 前記以外の発明者

居 所： 京都府乙訓郡長岡町大字開田小字朝日園 3 の 1

三菱製紙株式会社 中央研究所内

氏 名： 二 木 清

居 所： 兵庫県高砂市高砂町栄町 109

三菱製紙株式会社 高砂工場内

氏 名： 田 原 幸 夫